



Исследование кинетики роста метангидратов методом ядерно-магнитного резонанса¹

В.Д. Скирда, Д.Ф.-М.Н.,
А.А. Иванов,
В.Е. Косарев,
Д.К. Нургалиев, Д.Г.-М.Н.,
 (Казанский (Приволжский)
 федеральный университет),
С.С. Сафонов, К.Ф.-М.Н.,
И.В. Николин, К.Ф.-М.Н.
 (компания «Шлюмберже»)

Адрес для связи: kasanvs@mail.ru

Ключевые слова: метангидрат, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), кинетика, диффузия, релаксация.

Метангидраты относятся к классу газогидратов, которые образуются при включении молекул газов в полости кристаллической решетки льда [1-3]. Стабилизация подобных структур осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами. Объем метана на нашей планете в виде метангидрата, по различным оценкам, весьма значителен, что стимулирует интерес к исследованию метангидрата со стороны как добывающих компаний, так и экологов (метан – один из парниковых газов). В настоящее время структурное строение, морфология и условия существования газовых гидратов считаются сравнительно хорошо изученными. Однако ряд моментов, относящихся к кинетике образования и разложения газогидратов, не вполне ясен. В частности, объяснение эффекта «самоконсервации» и условия его возникновения являются наиболее интересными и спорными вопросами. Цель данной работы – исследование кинетики роста метангидрата и характера молекулярной подвижности молекул метана в кристаллической решетке метангидрата методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

Приготовление образцов и методика измерений

Метангидрат образовывался в ампуле, изготовленной из кварцевого стекла и заполненной примерно на 45–50 % дейтерированной водой, при давлении газообразного метана 10 МПа и температуре $2 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Были проведены два независимых эксперимента.

Поскольку сигнал от дейтерированной воды на протонах был слабым, обусловленным только степенью дейтерирования, сигнал ЯМР в исходном образце (до образования метангидрата) определялся в основном молекулами метана в газовой фазе, а после образования метангидрата также метаном в состоянии метангидрата.

The study of methane hydrate growth kinetics by NMR method

V.D. Skirda, A.A. Ivanov, V.E. Kosarev, D.K. Nourgaliev
 (Kazan (Volga Region) Federal University, RF, Kazan),
 S.S. Safonov, I.V. Nicolin (Schlumberger, RF, Moscow)

E-mail: kasanvs@mail.ru

Key words: methane hydrate, nuclear magnetic resonance (NMR), kinetics, diffusion, relaxation.

The nuclear magnetic resonance method conducted researches of long-term kinetics of growth of methane of hydrate on limit of the section gas - liquid (water). The amount of the formed methane of hydrate was registered according to the analysis of a signal of recession of a free induction. To methane to hydrate that part of a signal which was characterized by small time of a cross relaxation belonged. The analysis of kinetic curves of growth of thickness of a film of methane of hydrate on limit of the section gas-liquid showed that they aren't described within the assumption of normal diffusion of molecules of methane through a film of methane of hydrate. The detailed analysis of dependence of a share of a signal of methane of hydrate from time allows to suggest about abnormal diffusive process.

Для проведения измерений ампула с образцом помещалась в датчик ЯМР релаксометра (частота ЯМР на протонах – 19,08 МГц, длительность 90° радиочастотного (РЧ) импульса – 2 мкс, время «парализации» приемного тракта – 8 мкс). Температура в датчике ЯМР задавалась и контролировалась с точностью не менее $0,5^\circ\text{C}$. Согласно работам [2, 3] для молекул воды и метана в состоянии метангидрата ожидаются малые значения времени поперечной релаксации, поэтому для повышения точности измерений применялась последовательность солид-эха [4, 5], позволяющая уменьшить влияние нерабочего времени аппаратуры на наблюдение сигнала ЯМР с малым временем релаксации.

Обсуждение полученных результатов

На рис. 1 представлены типичные спады поперечной релаксации, полученные с помощью последовательности солид-эха для системы дейтерированная вода – метан. Из него видно, что в результате образования метангидрата на спаде ЯМР сигнала появляется хорошо различимая компонента с малым временем релаксации, так называемая «коротковременная компонента». Амплитуда длинновременной компоненты практически не изменилась и относится, скорее всего, к сигналу от молекул метана, растворенных в воде. Появившийся дополнительный сигнал характеризуется достаточно быстрым затуханием (время поперечной релаксации составляет около 70 ± 15 мкс) и обусловлен протонами молекул метана, находящихся в условиях метангидрата, т.е. в его кристаллической решетке.

Для получения кинетических характеристик процесса образования метангидрата, регистрировалось изменение во времени населенности коротковременной компоненты, которая прямо пропорциональна объему образующегося метангидрата. Вид полученной зависимости (рис. 2), указывает на то, что доля ме-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 02.G25.31.0029) и компании «Шлюмберже» (проект RUP1-1331KA05).

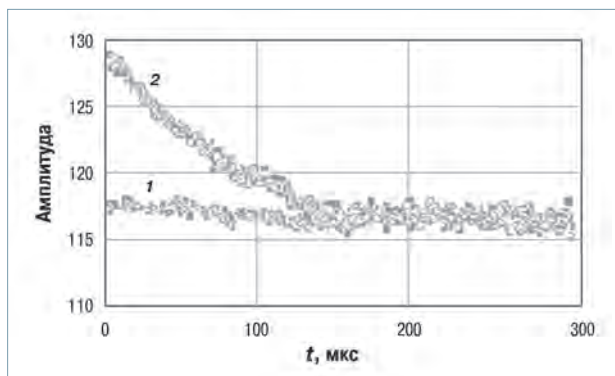


Рис. 1. Типичный вид начальных участков спадов, полученных последовательно твердотельного эха для системы дейтерированная вода – метан при давлении 10 МПа и температуре $2 \pm 0,1$ °C сразу после приготовления образца до образования метангидрата (1) и после 143 ч выдержки в процессе его роста (2)

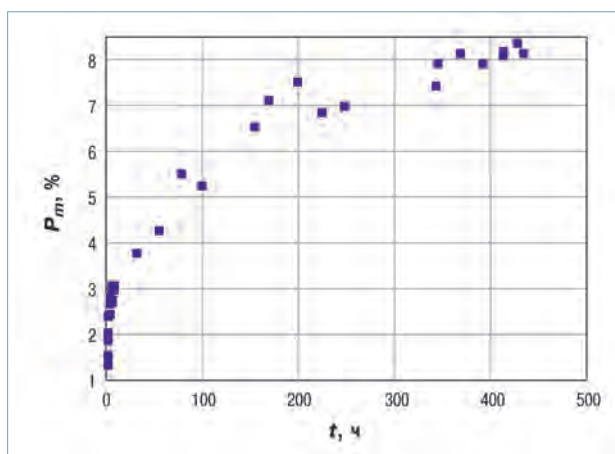


Рис. 2. Зависимость экспериментально определенной доли метангидрата P_m , образовавшейся в системе вода – метан при давлении 10 МПа и температуре 2 °C, от времени выдержки t

тангидрата сначала растет интенсивно (в течение 11–12 ч), затем существенно медленнее. Значения населенности, достигнутые после примерно 80 ч от начала образования метангидрата, составляли около 5–6 % общего сигнала.

На первый взгляд, явно заметное замедление роста доли газогидрата с увеличением времени можно связать с образованием газогидратной пленки на поверхности раздела газ – вода. Пленка препятствует поступлению молекул газа в область гидратообразования и, следовательно, дальнейшему росту доли метангидрата. В результате, по крайней мере для продолжительного периода, рост доли метангидрата контролируется процессом диффузии метана через метангидратную пленку к границе контакта метангидрата с водой.

Для того, чтобы оценить коэффициент диффузии молекул метана через метангидрат, необходима информация о толщине пленки d . Параметр d может быть рассчитан по населенности компоненты с коротким временем поперечной ядерной магнитной релаксации, отнесенной к числу молекул метана в кристалле метангидрата, с использованием информации о внутреннем диаметре ампулы и ее объемах, заполненных соответственно водой и газом. Дополнительно нужно знать соотношение амплитуд сигналов для метана в газовой фазе и для воды в жидком состоянии. Согласно работе [2] сигнал от молекул метана в газе при давлении 10 МПа составляет 20 % сигнала для молекул жидкой воды такого же объема. На основе всех данных было установлено, что примерно через 60–80 ч от на-

чала гидратообразования толщина метангидратной пленки d достигает 300 ± 50 мкм. Эту величину следует считать верхней границей, так как при расчетах не принималась во внимание форма мениска для поверхности раздела фаз. С учетом малой растворимости метана в воде [6], естественно принять, что все молекулы метана, прошедшие за счет диффузионного процесса через метангидратную пленку к поверхности раздела метангидрат – вода, вступают в реакцию образования метангидрата. Тогда, начиная со времени образования метангидратной пленки, можно считать, что дальнейший рост доли метангидрата в исследуемой системе будет контролироваться одномерным процессом диффузии метана через метангидратную пленку в направлении, перпендикулярном к ее поверхности. Запишем уравнение Фика для потока J вещества через некоторую полупроницаемую пленку толщиной d

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии; dc/dx – градиент концентрации внутри пленки, в общем случае являющийся функцией координаты x внутри пленки, характеризующей удаленность от ее поверхности.

Для установившегося (стационарные условия) потока выражение (1) примет вид

$$J = \frac{D}{d} (C_{m1} - C_{m2}), \quad (2)$$

где C_{m1} , C_{m2} – концентрация диффундирующего вещества внутри пленки (мембраны) соответственно на ее границах (разница между этими концентрациями определяет скорость потока).

Поскольку значения C_{m1} и C_{m2} трудно определить, можно воспользоваться естественным предположением симметричности свойств пленки с точки зрения направления диффузии и переписать выражение (2) в виде

$$J = \frac{DK}{d} (C_1 - C_2), \quad (3)$$

где $K = C_{m1}/C_1$ – коэффициент распределения вещества в мембране; C_1 , C_2 – концентрация диффундирующего вещества в средах с наружных сторон мембраны.

В случае одномерного роста метангидрата перпендикулярно поверхности пленки изменение ее толщины d со временем становится пропорциональным измеряемой в эксперименте доле метангидрата P_m и определяется по выражению

$$P_m(t) \approx d(t) = Jt = \frac{DK}{d(t)} t (C_1 - C_2). \quad (4)$$

После преобразований получим

$$P_m(t) \approx d(t) = \sqrt{DKt(C_1 - C_2)}. \quad (5)$$

Для рассматриваемых условий величина C_2 мала вследствие небольшой растворимости метана в воде, а концентрация C_1 является постоянной, так как давление метана в газовой фазе в течение всего эксперимента составляет 10 МПа. С учетом отмеченного для простоты примем $(C_1 - C_2) = 1$. В итоге для населенности метангидрата при любом времени, большем, чем время формирования сплошной метангидратной пленки на границе раздела фаз метан – вода, получим

$$P_m(t) \approx d(t) = \sqrt{DKt}. \quad (6)$$

Таким образом, по наклону кинетической кривой на любом из ее участков можно оценить коэффициент диффузии метана в метангидрате. Так, при времени 50-80 ч от начала образования метангидрата коэффициент самодиффузии метана через метангидратную пленку составил около 10^{-13} м²/с. В то же время по экспериментальной кинетической кривой при меньшем времени (15-20 ч) коэффициент диффузии метана на порядок больше. В принципе такое расхождение значений коэффициента диффузии метана можно попытаться объяснить, предположив, что при меньшем времени еще не завершился процесс образования сплошной метангидратной пленки на границе раздела фаз метан – вода. Тогда при большем времени (более 80 ч) следует ожидать независимости определяемых по кинетической кривой значений коэффициента диффузии метана через метангидратную пленку от того, при каком времени от начала процесса проводится оценка. Однако и это предположение не нашло подтверждения в выполненных расчетах.

Как следует из выражений (5) и (6), для условий нормальной диффузии рост толщины пленки должен быть пропорциональным \sqrt{t} . Другими словами, для одномерного роста кристалла метангидрата ожидается зависимость типа $P_m(t) \propto \sqrt{t}$. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 и представленные в соответствующих координатах на рис. 3, а, наглядно демонстрируют невыполнение этой закономерности. В то же время из рис. 3, б следует, что для всей совокупности экспериментальных данных хорошо выполняется линейная зависимость

$$P_m(t) \propto \sqrt[4]{t} \quad (7)$$

Ранее было показано, что при $P_m(t) \approx 4\%$ метангидратная пленка уже была сформирована. Теперь из справедливости единого закона для всего набора экспериментальных данных можем считать, что и самые первые экспериментально найденные значения (начиная от 1 %) в начале временной шкалы соответствуют условиям сформировавшейся сплошной метангидратной пленки на границе раздела газ – жидкость (метан – вода). Если пересчитать величину $P(t)=1\%$ в толщину пленки, то получим $d \approx 60$ мкм. Утверждение о том, что уже при содержании метангидрата около 1 % формирование пленки завершилось, коррелирует с данными работы [7], согласно которым для системы вода – метан начальная толщина сплошной пленки примерно равна 4–5 мкм.

Поскольку значение $P_m(t)$ в наших условиях должно быть линейно связано с толщиной образующейся на границе раздела фаз жидкость (вода) – газ (метан) пленки, таким же степенным законом описывается зависимость толщины метангидратной пленки от времени

$$d(t) \propto \sqrt[4]{t} \quad (8)$$

Такое изменение $d(t)$ не соответствует ожидаемому из выражения (6) в предположении нормального диффузионного процесса с коэффициентом диффузии D . Для согласования этого нетривиального результата с изменением коэффициента диффузии D метана в метангидрате требуется принять, что в выражении (6) значение D является не константой, а функцией времени, которая должна иметь следующий вид:

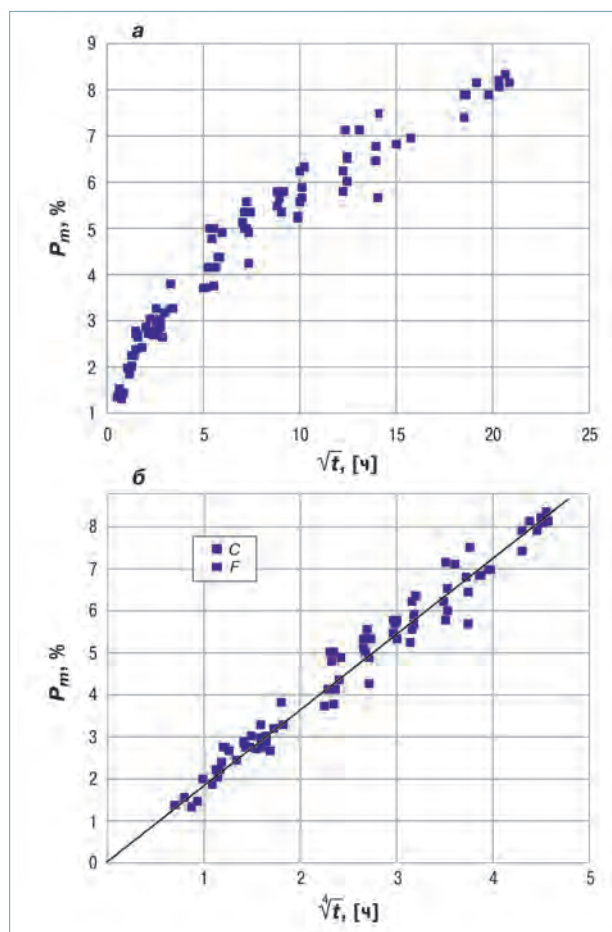


Рис. 3. Зависимость доли образовавшегося метангидрата P_m от времени выдержки \sqrt{t} (а) и $\sqrt[4]{t}$ (б) системы вода – метан при давлении 10 МПа и температуре 2 °С

$$D \propto 1/\sqrt{t} \quad (9)$$

Таким образом, процесс диффузии метана через пленку метангидрата характеризуется «аномальной» диффузией – диффузией с эффектами «памяти». Из этого прежде всего следует вывод, что метангидрат не является однородной средой для диффузии молекул метана. Дело в том, что признаки аномальной диффузии могут проявиться только в таких системах, в которых на смещения молекул действуют дополнительные ограничения с достаточно большими пространственными масштабами, явно превышающими в данном случае размер молекул метана, размер кристаллических ячеек метангидрата [8, 9].

Зависимость вида (9) может свидетельствовать либо о том, что диффузия метана к границе контакта с водой протекает по тонким каналам и описывается законами single-file диффузии [10], либо эффект «аномальной» диффузии обусловлен формированием особой системы случайных препятствий, образующихся в структуре метангидрата в процессе его роста.

Для того, чтобы установить более точно причину экспериментально регистрируемой аномальности в изменении $D(t)$ необходимы дополнительные исследования. В частности, важным представляется установление пространственных границ сохранения аномального изменения $D \propto 1/\sqrt{t}$. Для этого нужно осуществить долговременный эксперимент по синтезу метангидрата в аналогичных условиях с целью выявления характерных времен или значений толщины пленки, при которых начнут наблюдаться отклонения от закона $P(t) \propto \sqrt[4]{t}$.

Однако если нужно протестировать поведение $P(t)$ при толщинах пленки, всего в 2 раза превышающих значение, достигнутое в нашем эксперименте за 18 сут синтеза метангидрата (500 мкм), то при сохранении закона $P_m(t) \propto \sqrt[4]{t}$ требуется время более 300 сут.

Независимо от причин, приводящих к закону $P_m(t) \propto \sqrt[4]{t}$, вывод об аномально сильном уменьшении коэффициента проницаемости с ростом толщины пленки метангидрата представляется очень важным. В частности, такое изменение проницаемости может рассматриваться как один из возможных механизмов проявления (усиления) так называемого эффекта «самоконсервации».

Список литературы

1. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциально полезное ископаемое. //Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – N 3. – С. 59-69.
2. Seafloor NMR assay of methane hydrate in sediments and rock /R.L. Kleinberg, C. Flaum, C. Straley, D.D. Griffin//Journal of geophysical research. – 2003. – Vol.108. – P. 1-13.
3. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate/ W. Lin, G.-J. Chen, C.-Y. Sun, (et al.)//Chemical Engineering Science. – 2004. – Vol. 59. – P. 4449-4455.
4. Powles J.G., Mansfield P. Double-pulse nuclear-resonance transients in solids// Phys. Letters. – 1962. – Vol 2.- P. 58-60.
5. Kimmich R. NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry. – Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag, 1997.–524 p.
6. Gas solubility measurement and modeling for methane–water and methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions/A. Chapoy, H. A. Mohammadi, R. Dominique, T. Bahman//Fluid Phase Equilibria 220. – 2004. – V. 220. – P. 113–121.

7. Макогон Ю.Ф., Хольсти Дж. С. Вискерные кристаллы газогидратов//Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – N3. – С. 43-48.

8. Skirda, V.D. The features of PFG NMR technique and some methodical aspects of its application // NATO science series II. Mathematics, Physics and Chemistry. – Netherlands: Springer. – 2002. – Vol. 76. – P. 245 – 254.

9. Кортунов П.В., Скирда В.Д. Псевдоограниченная самодиффузия молекул в бипористых структурах. Исследования методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – P. 633-640.

10. Single-file diffusion and reaction in zeolites /J. Kärger, M. Petzold, H. Pfeifer, S. Ernst, J. Weitkamp //Journal of Catalysis – 1992. – V.136. – Issue 2. – P. 283-299

References

1. Solov'ev B.A., Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Journal of General Chemistry, 2003, V. XLVII, no. 3, pp. 59-69.
2. Kleinberg R.L., Flaum C., Straley C., Griffin D.D., Seafloor NMR assay of methane hydrate in sediments and rock, Journal of geophysical research, 2003, V. 108, pp. 1-13.
3. Lin W., Chen G.-J., Sun C.-Y., Guo X.-Q. et al., Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, Chemical Engineering Science, 2004, V. 59, pp. 4449-4455.
4. Powles J.G., Mansfield P., Double-pulse nuclear-resonance transients in solids, Phys. Letters, 1962, V 2, pp. 58-60.
5. Kimmich R., NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1997, 524 p.
6. Chapoy A., Mohammadi H.A., Dominique R., Bahman T., Gas solubility measurement and modelling for methane–water and methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions, Fluid Phase Equilibria 220, 2004, V. 220, pp. 113–121.
7. Makogon Yu.F., Khol'sti Dzh. S., Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Journal of General Chemistry, 2003, V. XLVII, no. 3, pp. 43-48.
8. Skirda, V.D., The features of PFG NMR technique and some methodical aspects of its application, NATO science series II. Mathematics, Physics and Chemistry, Netherlands: Springer, 2002, V. 76, pp. 245 – 254.
9. Kortunov P.V., Skirda V.D., Kolloidnyy zhurnal - Colloid Journal, 2005, V. 67, pp. 633-640.
10. Karger J., Ruthven M., Diffusion in Zeolites, New York: Wiley, 1992.

МЕЖДУНАРОДНЫЕ НАУЧНО - ПРАКТИЧЕСКИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

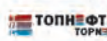
 www.oilgasconference.ru

Интеллектуальное месторождение: инновационные технологии от скважины до магистральной трубы

16 - 21 сентября 2013 г., Анапа

- передовые технологии сбора и обработки геологической и геофизической информации, создание геологической модели, цифровая модель керна;
- моделирование разработки месторождений: инновационные подходы, интегрированное моделирование, программные комплексы;
- проектирование высокотехнологичных скважин;
- удаленный мониторинг буровых работ, инновации в бурении наклонно-направленных и горизонтальных скважин, боковых стволов;
- технологии «интеллектуального» заканчивания скважин, многостадийные ГРП;
- проектирование, мониторинг и управление «интеллектуальной» разработкой нефтяного месторождения, планирование МУН;
- интеллектуальный контроль скважин в процессе добычи нефти и газа, системы погружной телеметрии;
- материалы, реагенты и технологии для «интеллектуальных» скважин, пакерное и вспомогательное оборудование;
- оптимизация работы промысловых объектов нефтегазодобычи с помощью внедрения высокотехнологичных систем измерений и контроля, станции дистанционного управления;
- автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУ ТП) нефтегазодобывающего производства;
- энергоэффективные технологии в добыче нефти и газа;
- технологии «интеллектуальных» скважин на ПХГ;
- «интеллектуальные» тренажеры для обучения специалистов нефтегазового комплекса.

информационные партнеры



Строительство и ремонт скважин - 2013

23 - 28 сентября 2013 г., Анапа

- новые технологии бурения, заканчивания и ремонта скважин;
- проектирование, организация, контроль и супервайзинг буровых работ;
- геофизическое сопровождение процессов строительства и ремонта скважин;
- управление траекторией ствола скважины, геонавигация;
- строительство многостволовых скважин и КРС резкой боковых стволов;
- буровые установки и установки для КРС;
- долота и скважинный инструмент;
- колдобинговые технологии, оборудование и инструмент;
- системы буровых растворов, материалы и химические реагенты;
- цементирование скважин: технологии, оборудование и материалы;
- освоение скважин и вызов притока;
- предупреждение и ликвидация осложнений;
- ремонтно-изоляционные работы;
- трубы нефтяного сортамента, резьбовые соединения, защита от коррозии;
- автоматизированные системы управления;
- энергоэффективные технологии;
- организация сервиса;
- снижение степени рисков и промышленная безопасность.

информационные партнеры



ПО ВОПРОСАМ УЧАСТИЯ ОБРАЩАЙТЕСЬ:



+7 (861) 248-94-51 (-54), 216-83-63 (-64, -65)



info@oilgasconference.ru